

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 488 829

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 15608

(54) Procédé de fabrication d'un corps moulé mousse microporeux et corps moulé fabriqué par un tel procédé.

(51) Classification internationale (Int. CL. 9). B 29 D 27/04; A 43 B 13/04; B 29 D 7/14, 9/02;
B 29 G 1/00; C 08 L 23/04, 31/04.

(22) Date de dépôt..... 12 août 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : RFA, 22 août 1980, demande de brevet, n° P 30 31 792.1, au nom de
la demanderesse.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 8 du 26-2-1982.

(71) Déposant : Société dite : METZELER KAUSCHUK GMBH, résidant en RFA.

(72) Invention de : Helmuth Schmelz.

(73) Titulaire : Idem (71)

(74) Mandataire : Cabinet Flechner,
63, av. des Champs-Élysées, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'un corps moulé mousse microporeux, qui consiste à placer dans un moule avec ajustement étroit une ébauche en copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle qui n'est pas vulcanisée et qui contient un agent porogène et à vulcaniser avec dégagement du gaz porogène;

L'invention concerne en outre un corps moulé mousse microporeux fabriqué par un tel procédé.

Au brevet allemand 1 729 845, on décrit un procédé de fabrication d'un corps moulé en caoutchouc mousse à cellules fermées, suivant lequel on met dans un moule avec ajustement étroit une ébauche non vulcanisée contenant l'agent porogène et on vulcanise avec dégagement du gaz porogène. Lors de l'ouverture du moule, le corps moulé vulcanisé se dilate brusquement pour prendre sa dimension finale : "il saute".

Lors de la fabrication de tels corps moulés pour la préparation de semelles de chaussures, on utilise habituellement un copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle (EVA). Un tel corps moulé mousse en EVA a cependant l'inconvénient que sa résistance à l'usure par frottement est relativement faible.

L'invention vise un procédé de fabrication d'un corps moulé mousse microporeux du type mentionné, ainsi qu'un corps moulé mousse fabriqué par ce procédé dans lequel l'inconvénient mentionné ci-dessus ne se produit pas.

L'invention vise notamment un procédé et un corps moulé dans lequel on obtient une résistance à l'usure nettement plus élevée.

Le procédé suivant l'invention est caractérisé en ce qu'il consiste à placer dans le moule une première ébauche, contenant l'agent porogène, en un premier mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et une seconde ébauche, ne contenant pas d'agent porogène, en un second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de

vinyle se vulcanisant plus rapidement que le premier, et à vulcaniser les deux ébauches ensemble.

5 Le corps moulé fabriqué par ce procédé se caractérise par un corps de base microporeux et par une couche de finition compacte, ne contenant aucun pore, d'une seule pièce avec le corps de base.

10 Les avantages procurés par l'invention tiennent notamment en ce qu'une couche de finition compacte, ne contenant pas de pore, a une résistance à l'usure par le frottement bien plus élevée qu'un corps moulé moussé microporeux habituel, de sorte qu'en utilisant cette couche de finition pleine et compacte comme couche d'usure, on peut augmenter nettement la longévité d'un tel corps moulé.

15 En outre, un tel corps moulé d'une pièce peut être fabriqué en un seul stade opératoire sans avoir besoin de stades distincts, comme ce serait par exemple le cas si l'on devait coller la couche de finition sur la couche de base microporeuse.

20 On a établi par des essais que les deux couches du corps moulé "sautent" de la même manière lors de l'ouverture mentionnée ci-dessus du moule, sans qu'il soit ainsi porté atteinte à la liaison entre les deux couches.

25 La vitesse de vulcanisation du second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle doit être telle que ce mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle vulcanise suffisamment rapidement pour empêcher la pénétration du gaz porogène obtenu dans l'ébauche correspondante et pour assurer ainsi qu'aucune sorte de pore ou de microvésicule ne puisse pénétrer dans la couche de
30 finition compacte qui se forme.

35 La couche de finition compacte est relativement dure, en sorte que, lorsqu'elle est utilisée comme semelle de chaussure, tous les chocs sont transmis sans être amortis. Pour améliorer les qualités d'usage, il faut donc faire en sorte que ce mélange de copolymère d'éthy-

lène et d'acétate de vinyle soit plus mou que le mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle cellulaire, ce qui peut être obtenu par exemple par l'addition d'un plastifiant convenable.

5 Comme, notamment lors de la fabrication de semelles de chaussure, on utilise en général des corps moulés en forme de plaques, on fabrique, suivant un mode d'exécution préféré du procédé suivant l'invention, les deux ébauches par calandrage et ensuite on les réunit
10 ensemble par doublage en leur faisant subir un second calandrage, ce qui crée une plaque d'une seule pièce qui est placée dans le moule et qui est vulcanisée.

Suivant un autre mode d'exécution préféré du procédé suivant l'invention, on étend les deux mélanges, et notamment le premier mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, par d'autres polymères afin de compenser quelque peu les coûts relativement élevés du copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle.

20 Comme polymères de coupe qui conviennent, on peut utiliser le polyéthylène (PE), le caoutchouc isoprénique (IR) ou le caoutchouc styrène-butadiène (SBR).

L'exemple suivant illustre l'invention.

On prépare un premier mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle à partir des constituants
25 suivants :

100 parties en poids de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 16 à 24% en poids, et notamment 20% en poids d'acétate de vinyle.
de 2,7 à 3,3 et notamment 3,0 parties de peroxyde,
30 de 1,5 à 2,1 et notamment 1,8 parties en poids d'agent porogène, (azodicarbonamide);
de 30 à 46 et notamment 38 parties d'acide silicique obtenu par précipitation et à pouvoir de renforcement élevé,
35 de 1 à 3 et notamment 2 parties en poids d'acide stéarique.

On prépare un second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle ne contenant pas d'agent porogène à partir des constituants suivants :

- 5 100 parties en poids de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle comprenant de 25 à 31% en poids et notamment 28% en poids d'acétate de vinyle,
de 3,2 à 3,8 et notamment 3,5 parties en poids de peroxyde,
10 de 15 à 25 et notamment 20 parties en poids d'acide silicique obtenu par précipitation ayant un pouvoir de renforcement élevé,
de 5 à 15 et notamment 10 parties en poids de plastifiant,
15 de 2 à 4 et notamment 3 parties en poids d'acide stéarique.

- On transforme ces deux mélanges de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle par calandrage en des ébauches en forme de plaques que l'on assemble ensuite
20 l'une à l'autre par un autre calandrage, en les réunissant ainsi en une ébauche unitaire.

- On place cette ébauche constituée des deux mélanges différents non vulcanisés de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle dans un moule avec ajustement étroit,
25 le volume du moule à l'état fermé correspondant à peu près au volume de l'ébauche.

- En réchauffant ce moule, on fait commencer la vulcanisation des deux mélanges de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle; en même temps on libère le gaz
30 porogène de l'agent porogène du premier mélange de copolymère et d'acétate de vinyle, ce gaz porogène donnant naissance à de petites vésicules microporeuses dans la partie correspondante de l'ébauche et faisant s'expanser cette partie.

- 35 Comme le second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle vulcanise plus rapidement que

le premier, le gaz porogène libéré ne peut pas pénétrer dans le second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle qui est déjà vulcanisé pour l'essentiel, de sorte que le corps moulé vulcanisé présente une couche de base microporeuse et une couche de finition compacte, d'une pièce avec la couche de base, couche de finition dans laquelle il n'y a pas de micropores.

Quand, après avoir achevé la vulcanisation des deux mélanges de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, on ouvre le moule, la couche de base microporeuse du corps moulé mousse saute pour prendre son volume final; mais la couche compacte de finition a, en dépit de sa vulcanisation à chaud, une thermoplasticité encore suffisante pour s'accommoder de cette augmentation brusque de volume du corps de base microporeux, de sorte que l'expansion du corps moulé après l'ouverture du moule peut s'effectuer sans porter atteinte à la liaison entre les deux couches.

Le plastifiant contenu dans la couche de finition compacte, par exemple un plastifiant à l'acide phthalique, diminue la dureté de la couche de finition, de sorte que, lorsque l'on utilise un tel corps moulé comme semelle extérieure d'une chaussure, par exemple pour une chaussure de marche, il se produit un certain amortissement à chaque pas.

Une telle semelle extérieure en un corps de base microporeux et en une couche de finition compacte donne aussi un meilleur effet esthétique, qui peut être encore souligné par exemple par l'utilisation de mélanges de couleurs différentes.

REVENDECATIONS

- 1) Procédé de fabrication d'un corps moulé mousse microporeux, qui consiste à placer dans un moule avec ajustement étroit une ébauche en copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle, qui n'est pas vulcanisée et qui contient un agent porogène et à vulcaniser avec dégagement du gaz porogène, caractérisé en ce qu'il consiste à placer dans le moule une première ébauche, contenant l'agent porogène, en un premier mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle et une seconde ébauche, ne contenant pas d'agent porogène, en un second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle se vulcanisant plus rapidement que le premier, et à vulcaniser les deux ébauches ensemble.
- 2) Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'il consiste à faire en sorte que le second mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle se vulcanisant plus rapidement soit plus mou.
- 3) Procédé suivant l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le premier mélange de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contient les constituants suivants :
- 100 parties en poids de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle contenant de 16 à 24% en poids et notamment 20% en poids d'acétate de vinyle, de 2,7 à 3,3 et notamment 3,0 parties de peroxyde, de 1,5 à 2,1 et notamment 1,8 parties en poids d'agent porogène, de 30 à 46 et notamment 38 parties d'acide silicique obtenu par précipitation et à pouvoir de renforcement élevé, de 1 à 3 et notamment 2 parties en poids d'acide stéarique.
- 4) Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce qu'il consiste à utiliser de l'azodicarbonamide comme agent porogène.

5) Procédé suivant l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le second mélange d'éthylène et d'acétate de vinyle a la composition suivante :

5 100 parties en poids de copolymère d'éthylène et
d'acétate de vinyle comprenant de 25 à 31% en
poids et notamment 28% en poids d'acétate de
vinyle,
de 3,2 à 3,8 et notamment 3,5 parties en poids de
peroxyde,
10 de 15 à 25 et notamment 20 parties en poids d'acide
silicique obtenu par précipitation ayant un pouvoir
de renforcement élevé,
de 5 à 15 et notamment 10 parties en poids de plasti-
fiant,
15 de 2 à 4 et notamment 3 parties en poids d'acide
stéarique.

6) Procédé suivant l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il consiste à ajouter aux deux
20 mélanges de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle
un agent extenseur.

7) Procédé suivant la revendication 6, caracté-
risé en ce qu'il consiste à ajouter au premier mélange
de copolymère d'éthylène et d'acétate de vinyle à titre
d'agent extenseur, du polyéthylène (PE), du caoutchouc
25 styrène-butadiène (SBR) ou du caoutchouc à l'isoprène (IR).

8) Corps moulé, notamment pièce d'une semelle de
chaussure fabriquée par le procédé suivant l'une des re-
vendications 1 à 7, caractérisé par un corps de base micro-
poreux et par une couche de finition compacte, d'une pièce
30 avec le corps de base.

Translation of claim 1 of French Patent N . 2488829

"Method of manufacturing a foamed moulded body, consisting of placing in an adjustable mould an EVA preform which has not been vulcanised and which contains a blowing agent for vulcanisation with release of the (blowing) gas, characterised by placing in a mould a first preform containing the blowing agent and made from a first EVA mixture and a second preform not containing any blowing agent and made from a second EVA mixture, which vulcanises more quickly than the first (preform), and vulcanising the two preforms together".